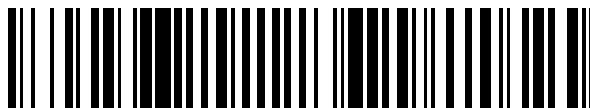


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 616**

21 Número de solicitud: 201131336

51 Int. Cl.:

**B32B 29/00** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**D21H 19/20** (2006.01)

**D21H 19/76** (2006.01)

12

## SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**01.08.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**23.04.2013**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**Serrano, 117  
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**LAGARÓN CABELLO, José María;  
MARTÍNEZ SANZ, Marta y  
LÓPEZ RUBIO, Amparo**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA PELÍCULA MULTICAPA CON ALTA BARRERA**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de una película multicapa con alta barrera.

Un procedimiento de obtención de una película multicapa que comprende a) una capa interior que comprende una sustancia polar y b) al menos un recubrimiento que comprende una sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua, caracterizado porque dicho procedimiento comprende recubrir la capa interior a) con al menos un recubrimiento b), utilizando una técnica de spinning. Preferentemente, la sustancia polar de la capa interior a) es una sustancia adecuada para actuar como barrera a gases y/o vapores, y es sensible a la humedad. Así mismo, también son objetos de esta invención la película multicapa descrita, un material que la comprenda y diversos usos de la película multicapa o el material.

ES 2 401 616 A2

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de una película multicapa con alta barrera

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de una película multicapa que comprende una capa interior de una sustancia polar con propiedades de alta barrera a gases y/o vapores pero sensible a la humedad, que está a su vez recubierta, mediante técnicas de estirado (spinning en inglés), por una o más capas exteriores de una sustancia de carácter hidrófobo y/o adecuada para actuar como barrera a la humedad.

## ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

10 Los polímeros biodegradables son compuestos con un gran potencial que han ganado mucha importancia en los últimos años debido a que permiten reducir el impacto medioambiental asociado al uso de materiales plásticos derivados del petróleo. En particular, los biopolíesteres termoplásticos biodegradables, tales como el ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA) y policaprolactonas (PCL) presentan la ventaja de poder procesarse usando las técnicas convencionales de producción de plásticos y además en algunos casos, como los del PLA y PHA, se obtienen a partir de fuentes renovables pero tienen propiedades barrera relativamente bajas.

15 A pesar de que algunos compuestos poliméricos biodegradables se comercializan actualmente, presentan peores propiedades de barrera a oxígeno y/o agua en comparación con otras sustancias actualmente empleadas en envases, tales como las poliolefinas o polietilentereftalato (PET). Muchas aplicaciones, tales como el envasado de alimentos, requieren de elevada barrera a oxígeno y a vapor de agua, por lo que la mejora de las propiedades de los biopolíesteres es necesaria para este tipo de aplicaciones. Adicionalmente, la barrera a oxígeno de poliésteres derivados del petróleo no biodegradables tales como el PET y las poliolefinas son también peores que las de otros polímeros como las poliamidas o los copolímeros de etileno y alcohol vinílico.

20 Una estrategia para la mejora de las propiedades barrera de poliolefinas, poliésteres y biopolíesteres consiste en la formulación de nanocompuestos. Mediante la incorporación de nanoestructuras altamente dispersas se pueden impartir nuevas propiedades a la matriz biopolimérica. Sin embargo, en muchas ocasiones existe un problema para dispersar adecuadamente los refuerzos habitualmente empleados, como arcillas o cristales de celulosa, que son de naturaleza hidrofílica, en matrices poliméricas de naturaleza predominantemente hidrofóbica. En el artículo de Sanchez-Garcia et al. *Trends in Food Science and Technology*, **2010**, *21*, 528-536, se describe la adición de nanofibras de celulosa por técnicas de casting y mezclado en fundido para mejorar las propiedades de barrera frente al oxígeno de polímeros termoplásticos biodegradables como, por ejemplo, ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA) y policaprolactonas (PCL).

25 El empleo de cristales de celulosa como agentes de refuerzo en nanocompuestos se ha extendido mucho debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de barrera, baja densidad y biodegradabilidad. Además de su aplicación en nanocompuestos, es posible obtener películas a partir de celulosa cristalina que presentan unas excelentes propiedades de barrera a gases en condiciones de baja humedad relativa.

30 En el artículo de Minelli et al. *J. Membrane Sci.*, **2010**, *358*, 67-75 se describe un proceso para la obtención de películas a partir de celulosa microfibrilada (MFC) mediante casting de suspensiones acuosas. Dichas películas presentan excelentes propiedades de barrera al oxígeno en condiciones de 0% de humedad relativa, que son comparables a las de polímeros empleados en aplicaciones donde se requiere una alta barrera, tales como copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH). El inconveniente de dichas películas es que, dado el carácter altamente hidrofílico de la celulosa, sus propiedades barrera se reducen considerablemente en condiciones de humedades relativas medias o altas.

35 Además, la permeabilidad de dichas películas se ve afectada por la morfología de las estructuras cristalinas de celulosa empleadas. En el artículo de Belbekhouche et al. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, *83*, 1740-1748, se observa que las películas de nanocristales de celulosa son mucho más permeables a los gases que las películas de MFC y se atribuye a la mayor tortuosidad del camino de difusión creado por las microfibras flexibles y de mayor longitud.

40 Para mejorar la barrera de estas películas en condiciones de humedad, se han propuesto varios métodos para modificar la superficie de los cristales de celulosa e hidrofobizarlos mediante reacciones químicas con los grupos hidroxilo presentes en la celulosa como, por ejemplo, hidrofobizar celulosa microfibrilada mediante la reacción de los grupos hidroxilo de la celulosa con un silano (sililación) o mediante acetilación con anhídrido acético.

45 El proceso de oxidación con 2, 2, 6, 6-Tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) es un método conocido para facilitar la fibrilación de la celulosa. Este método además introduce grupos carboxilo en la estructura de la celulosa que facilitan la posterior modificación de la superficie de la celulosa. En el artículo de Fukuzumi et al. *Biomacromolecules*, **2009**, *10*, 162-165, se aplicó dicho proceso para la obtención de fibras de celulosa y se prepararon películas a partir de las nanofibras de celulosa oxidada mediante filtración a vacío. Se demostró que la permeabilidad a oxígeno de un film de ácido poliláctico (PLA) en condiciones de 0%RH disminuyó drásticamente desde  $746 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  a  $1 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  tras recubrirlo mediante casting con una película de  $0.4 \mu\text{m}$  de nanocelulosa oxidada. Sin embargo, no se hace mención a la permeabilidad a oxígeno en condiciones de humedad. Por otra parte, las películas de nanofibras de

celulosa, con carácter altamente hidrofílico, se sumergieron en dímero de alquilqueto (AKD), permitiendo hidrofobizar la superficie de la película, tal y como demostraron las medidas de ángulo de contacto. No obstante, no se proporcionan datos acerca de la permeabilidad a oxígeno de dichas películas hidrofobizadas.

5 Adicionalmente, se ha investigado la posibilidad de reducir el carácter hidrofílico de las nanofibras de celulosa mediante la adsorción de surfactantes catiónicos.

10 Una alternativa a la modificación química de la celulosa consiste en el desarrollo de sistemas multicapas. La técnica de auto-ensamblaje capa a capa (layer-by-layer self-assembly) se ha aplicado con éxito para hidrofobizar la superficie de fibras de celulosa mediante la deposición de capas ultrafinas de otras sustancias. Lingström et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2007**, *314*, 1-9 describieron un procedimiento para hidrofobizar fibras de celulosa mediante tratamiento con multicapas de polielectrolitos tales como hidrocioruro de polialilamina (PAH), ácido poliacrílico (PAA) y óxido de polietileno (PEO). Li et al. *Bioresources*, **2011**, *6*, 1681-1695 emplearon esta técnica para depositar capas ultrafinas de lignosulfonatos sobre fibras de celulosa y conferirles un carácter hidrofóbico. En ambos casos se proporcionaron datos relativos al ángulo de contacto para demostrar la hidrofobización de las fibras de celulosa, pero no se proporcionaron datos relacionados con las propiedades de barrera de películas obtenidas a partir de las fibras modificadas.

15 La patente WO 2010/042162A1 describe un recubrimiento multicapas para mejorar las propiedades de barrera de papel o cartón. Este sistema multicapas puede estar formado por una primera capa que es una barrera para el vapor de agua, una o dos capas de un biopolímero que es una barrera, y una última capa que es una barrera para el vapor de agua. De forma preferente la capa que es una barrera para el vapor de agua comprende un derivado de látex y otros aditivos (entre ellos celulosa u derivados de celulosa). De forma preferente, la barrera de biopolímero es una barrera para el oxígeno. Este biopolímero puede ser almidón, quitosán, polisacárido, proteína, gelatina, un biopolímero o mezclas. Los recubrimientos se aplican mediante una estación de recubrimiento por el método de cortina.

20 La patente WO 96/01736 describe un recubrimiento multicapas con el objetivo de mejorar la barrera protectora frente al oxígeno y la humedad. El sistema multicapas descrito en este documento está formado por un sustrato polimérico (sustrato a recubrir), una primera barrera contra el oxígeno que comprende polivinil alcohol entrecruzado, y una segunda barrera contra la humedad que comprende un material celulósico, preferentemente papel, cartón o fibra vulcanizada, depositado en la parte exterior de la barrera protectora frente al oxígeno. Opcionalmente el sistema multicapas incluye una capa metalizada. En este documento se describe el uso de técnicas de laminación y tratamiento corona de superficies para aplicar las sucesivas capas.

30 La estrategia propuesta en el presente documento consiste en la producción de una película multicapa de alta barrera a gases y vapores en las cuales la capa interior que comprende sustancias polares, tales como nanocristales de celulosa, recubierta, mediante técnicas de estirado tales como el electroestirado (electrospinning) o el estirado por soplado (blow spinning), por al menos un recubrimiento de espesor controlado que comprende una sustancia de naturaleza hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua, tal como como poliolefinas, poliésteres o biopolímeros.

35 El procedimiento descrito permite mejorar la adhesión entre la capa interior, de carácter hidrofílico con las capas del recubrimiento hidrofóbico en comparación con otros métodos de obtención de sistemas multicapas tales como la combinación de diferentes capas por casting o por termocompresión. La mejora de la adhesión entre las diferentes capas y la posible nanoestructuración de éstas da lugar a un mayor grado de mejora de las propiedades de barrera así como de otras propiedades físicas incluyendo las ópticas de la película multicapa.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

40 La presente invención consiste en la obtención de nuevos materiales plásticos que pueden ser parcial o completamente renovables y biodegradables y que contienen películas de cualquier sustancia sensible a la humedad, con propiedades físicas mejoradas y en la descripción de un método genérico para el recubrimiento de dichas películas con sustancias hidrófobas y/o con barrera al agua.

45 La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de una película multicapa que comprende a) una capa interior que comprende una sustancia polar y b) al menos un recubrimiento que comprende una sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua, caracterizado porque dicho procedimiento comprende recubrir la capa interior a) con al menos un recubrimiento b), utilizando una técnica de spinning.

50 Preferentemente, la técnica de estirado (spinning en inglés) utilizada en el procedimiento de obtención de la película multicapa objeto de la invención se puede seleccionar dentro del grupo que consiste en electroestirado, electroesprayado, estirado por soplado y sprayado por soplado.

De acuerdo con una realización preferente, el procedimiento de obtención de una película multicapa de la presente invención se puede caracterizar porque la sustancia polar comprendida en la capa interior a) puede ser una sustancia adecuada para actuar como barrera a gases y/o vapores. Preferentemente, esta sustancia polar también se caracteriza por ser sensible a la humedad.

- 5 En la presente invención se entiende por “sustancia adecuada para actuar como barrera a gases y/o vapores” cualquier sustancia con excelentes propiedades de barrera a gases y/o vapores en condiciones de humedad relativa baja. En particular, la sustancia adecuada para actuar como barrera a gases y/o vapores en la presente invención se puede caracterizar por tener una baja permeabilidad a gases, preferentemente al aire y a oxígeno; y/o una baja permeabilidad a vapores, preferentemente a vapores orgánicos.
- Preferentemente, en la presente invención se entiende por “sustancia adecuada para actuar como barrera a gases y/o vapores” cualquier sustancia con una permeabilidad a gases y/o vapores inferior a la del ácido poliláctico (PLA), más preferiblemente igual o inferior a la del PET, y aún más preferentemente igual o inferior a la de poliamidas y EVOH's.
- 10 De forma aún más preferente, se entiende por “sustancia adecuada para actuar como barrera a gases y/o vapores” cualquier sustancia con una permeabilidad al aire, oxígeno y/o vapores orgánicos inferior a la permeabilidad que presenta frente a cualquiera de estos gases o vapores el ácido poliláctico (PLA), más preferiblemente igual o inferior al valor de permeabilidad de PET frente a estos gases o vapores y típicamente igual o inferior a los valores de permeabilidad de poliamidas y EVOH's.
- 15 En la presente solicitud de patente se considera que el valor habitual de la permeabilidad del ácido poliláctico a oxígeno es de alrededor de  $2 \cdot 10^{-18}$  m<sup>3</sup>·m/ m<sup>2</sup>· s·Pa, la permeabilidad de PET es alrededor de  $1,5 \cdot 10^{-19}$  m<sup>3</sup>·m/ m<sup>2</sup>· s·Pa y la permeabilidad del EVOH's suele ser inferior a  $1 \cdot 10^{-19}$  m<sup>3</sup>·m/ m<sup>2</sup>· s·Pa.
- 20 La sustancia polar comprendida en la etapa a) de la presente invención también se puede caracterizar por ser sensible a la humedad, de forma que sus propiedades de barrera a gases y/o vapores, y propiedades físicas en general, se pueden ver afectadas negativamente por la presencia de humedad, en particular en condiciones de humedad relativa superior a 40%RH. En concreto, se considera una sustancia sensible a la humedad cuando se observa un aumento de la permeabilidad a oxígeno de al menos un 5 por cien, preferentemente de varios ordenes de magnitud, al aumentar la humedad relativa de un 0%RH a un 90%RH.
- 25 Preferentemente, la sustancia polar adecuada para actuar como barrera a gases y/o vapores que es sensible a la humedad puede ser un polisacárido, una proteína, un lípido, alcohol polivinílico (PVOH), un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), una poliamida o una mezcla de los anteriores.
- De acuerdo con una realización preferente, la sustancia polar comprendida en la capa interior a) puede ser una proteína. Preferentemente, la capa interior a) puede comprender zeína, colágeno, proteínas del trigo, proteína de soja, proteínas del suero de la leche, proteína del guisante, gelatina, queratina, albúminas, globulinas, caseínas o proteína de amaranto.
- 30 De acuerdo con otra realización preferente, la sustancia polar comprendida en la capa interior a) puede ser un lípido. Preferentemente, la capa interior a) puede comprender ácidos grasos, acilgliceroles, parafinas o ceras.
- De acuerdo con otra realización preferente, la sustancia polar comprendida en la capa interior a) puede ser un polisacárido. Preferentemente, la capa interior a) puede comprender celulosa, almidón, pululano, quitosano, pectina, carragenatos, quitina o maltodextrinas.
- 35 De acuerdo con una realización aún más preferente, el procedimiento de obtención de una película multicapa de la presente invención se puede caracterizar porque la sustancia polar comprendida en la capa interior a) puede ser una celulosa o un derivado de celulosa. Preferentemente, la capa interior a) puede comprender fibras de celulosa microestructuradas o de tamaño inferior, más preferentemente puede comprender fibras de celulosa nanoestructurada, aun más preferentemente la capa interior a) puede comprender nanocristales o nanoagujas de celulosa y todavía mas preferentemente puede comprender nanocristales o nanoagujas de celulosa bacteriana.
- 40 Cuando la sustancia polar con propiedades de barrera a gases y/o vapores comprendida en la capa interior a) comprende los materiales celulósicos mencionados arriba, esta capa interior a) puede ser obtenida mediante un método de filtración a vacío de una suspensión en medio polar de celulosa o mediante vertido en placa o impregnación de rodillo en procesos de recubrimiento y laminación de dicha disolución y posterior evaporación del disolvente. Para la obtención preferente de nanoagujas de celulosa, se puede aplicar una etapa de tratamiento ácido de la celulosa. Este tratamiento ácido puede ser por hidrólisis ácida, ya que favorece la reducción de tamaño del nanorefuerzo, que puede ir seguida de una neutralización. Tras varios ciclos de centrifugación y lavado se obtiene una suspensión del nanorefuerzo en medio polar, preferiblemente agua. La nanoestructuración del producto conduce a películas más transparentes y resistentes y por eso es una vía preferente.
- 45 De acuerdo con otra realización preferente, el procedimiento de obtención de una película multicapa, tal como se describe en esta solicitud de patente, se puede caracterizar porque la capa interna a), cualquier recubrimiento b) o ambos pueden comprender uno o más aditivos y/o nanoaditivos adicionales. Preferentemente, este aditivo o nanoaditivo puede ser, por ejemplo, un adhesivo, un plastificante, un entrecruzante, un surfactante, un ácido, una base, un emulsionante, un antioxidante, un ayudante del procesado en general o cualquier mezcla de los mismos u otros que faciliten la formación y/o procesado de films. Preferentemente el aditivo es un plastificante, siendo aún más preferente que sea polietilenglicol (PEG) o glicerol.
- 50
- 55

- De acuerdo con otra realización preferente, el procedimiento de obtención de una película multicapa de la presente invención se puede caracterizar porque la capa interna a), cualquier recubrimiento b) o ambos pueden comprender uno o más agentes reforzantes de propiedades físicas tales como talco, zeolitas, arcillas, nanomateriales en general tales como nanosilice, nanoarcillas, nanotalco, nanoagujas minerales u orgánicos y nanomateriales carbonaceos tales como fulerenos, nanotubos, nanofibras de carbono y grafenos y sus derivados u otros refuerzos o nanorefuerzos con modificación orgánica o inorgánica o híbrida orgánica/inorgánica o sin modificación.
- De acuerdo con otra realización preferente adicional, el procedimiento de obtención de una película multicapa descrito en esta solicitud de patente se puede caracterizar porque la sustancia del recubrimiento b) es una sustancia hidrofóbica y es adecuada para actuar como barrera al agua.
- En la presente invención se entiende por "sustancia adecuada para actuar como barrera al agua" cualquier sustancia con una permeabilidad al agua igual o inferior a la del ácido poliláctico (PLA), es decir igual o inferior a  $2 \cdot 10^{-14}$  Kg·m/s·m<sup>2</sup>·Pa. Más preferiblemente la sustancia adecuada para actuar como barrera al agua puede tener una permeabilidad al agua igual o inferior a la del polihidroxibutirato (PHB), es decir igual o inferior a  $1,5 \cdot 10^{-15}$  m<sup>3</sup>·m/m<sup>2</sup>·s·Pa.
- De acuerdo con otra realización preferente adicional, el procedimiento de obtención de una película multicapa descrito en esta solicitud de patente se puede caracterizar porque la sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua comprendida en cualquier recubrimiento b) se puede seleccionar dentro del grupo de los plásticos termoplásticos, plásticos termosets y plásticos elastomeros, mas preferentemente poliolefinas, resinas termoestables, poliuretanos, resinas estirénicas, poliésteres, biopoliésteres y mezclas de éstos. Las resinas termoestables pueden ser, por ejemplo, resinas epoxi, fenólicas o poliéster.
- Preferentemente, la sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua puede ser un biopoliéster termoplástico de origen renovable y/o biodegradable, y mas preferentemente un biopoliéster de origen renovable o precedente de biomasa lo cual incrementa el carácter renovable y/o biodegradable de la formulación multicapa.
- De acuerdo con una realización aún más preferente, el procedimiento de obtención de una película multicapa objeto de esta invención se puede caracterizar porque la sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua comprendida en cualquier recubrimiento b) se selecciona del grupo que consiste en ácido poliláctico, un polihidroxialcanoato, una policaprolactona y mezclas de éstos. Preferentemente, la sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua es ácido poliláctico, polihidroxibutirato o copolímeros polihidroxibutirato-valerato.
- La presente invención pretende proporcionar una solución al problema de la pérdida de las propiedades de barrera de la sustancia comprendida en la capa interna a) de la película multicapa, permitiendo mantener una elevada barrera a gases y/o vapores incluso en condiciones de elevada humedad relativa, gracias al recubrimiento de la capa interior, por una o por ambas caras, mediante una técnica de estirado, con al menos un recubrimiento que comprende una sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar de barrera al agua. Adicionalmente, la presente invención sirve también para, de manera reciproca, resolver el problema de la baja barrera a gases y vapores orgánicos de los polímeros barrera al agua tales como biopoliésteres, poliolefinas y poliésteres. Mas específicamente para mediante multicapas mejorar la barrera a gases y vapores de los biopoliésteres.
- La presente invención se caracteriza por proporcionar un procedimiento de obtención de una película multicapa tal como se ha definido anteriormente caracterizado porque comprende recubrir la capa interior a) con al menos un recubrimiento b), utilizando una técnica de estirado (spinning en inglés). Preferentemente, esta técnica se puede seleccionar dentro del grupo que consiste en electroestirado, electroesprayado, estirado por soplado y esprayado por soplado.
- En la presente invención las técnicas de electroestirado o electroesprayado ("electrospinning" o "electrospraying" respectivamente según su nombre en inglés) se refieren a una tecnología basada en la aplicación de campos eléctricos elevados para producir fluidos eléctricamente cargados a partir de disoluciones poliméricas viscoelásticas, las cuales al secarse producen microfibras y nanofibras y nanopartículas, respectivamente.
- El estirado por soplado (blow spinning en inglés) y el esprayado por soplado (blow spraying en inglés), por otro lado utilizan un fluido para la generación de fibras y partículas de tamaño submicrométrico. Normalmente este fluido es un gas a alta velocidad y presión.
- Al utilizar una técnica de recubrimiento seleccionada entre el grupo que consiste en electroestirado, electroesprayado, estirado por soplado y esprayado por soplado, el procedimiento se podrá realizar de manera uniaxial o coaxial cuando se quiera obtener un recubrimiento compuesto que presente una estructura del tipo "core-shell" en la que una sustancia constituye el interior ("core") de la fibra o partícula y otra forma las paredes ("shell").
- Las técnicas de recubrimiento utilizadas en el procedimiento de obtención de una película multicapa tal como se describe en esta solicitud de patente, permiten obtener uno o más recubrimientos con un espesor determinado mediante la modificación de diferentes parámetros como, por ejemplo, la velocidad de deposición, el tiempo de deposición y la velocidad de enrollado de bobina.

- El procedimiento de obtención de una película multicapa tal como se describe en esta solicitud de patente posibilita que se pueda aplicar un recubrimiento b) por una o por ambas caras de la capa interior a). Así mismo, cuando el recubrimiento se aplica por las dos caras de la capa interior a), éste se puede aplicar de forma secuencial o simultánea. El interés adicional de poder aplicar varios recubrimientos radica en la necesidad de contar con una capa exterior con, por ejemplo, propiedades de impresión (de especial interés en envases) o de refuerzo estructural o con propiedades adhesivas o funcionales; mientras que las capas interiores puede ser más deseable, por ejemplo, que cuenten con propiedades de termosellado.
- De acuerdo con una realización preferente, el procedimiento de obtención de una película multicapa objeto de esta invención se puede caracterizar porque comprende adicionalmente calentar la película multicapa obtenida tras aplicar al menos un recubrimiento b). La etapa de calentamiento puede hacer uso o no de otra previa de secado de la capa a) por cualquier método conocido. Con esta etapa adicional de calentamiento se consigue homogeneizar o curar el recubrimiento, obteniendo así una película multicapa transparente o con propiedades ópticas y físicas optimizadas. Preferentemente, esta etapa adicional comprende calentar la película multicapa obtenida por el procedimiento descrito en esta solicitud de patente a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea o de curado, y que más típicamente será ligeramente inferior, igual o superior a la temperatura de fusión de la sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua comprendida en cualquier recubrimiento b).
- La capa interior a) puede estar fabricada por disolución o dispersión o suspensión de la sustancia polar en un disolvente polar o apolar y posteriormente la aplicación de un procedimiento de filtración a vacío o la aplicación directa de la disolución y posterior evaporación del disolvente también conocida por casting o laminación.
- En otra realización preferente la capa interna a) puede estar fabricada por técnicas de procesado de plásticos tales como, sin sentido limitativo, extrusión, co-extrusión, laminado por extrusión, extrusión soplado, aplicado y curado, vulcanizado, calandrado, polimerización in-situ seguida de procesado para obtener lámina, extrusión reactiva, soplado, termoformado, laminado, etc.
- De acuerdo con otra realización preferente, el procedimiento de obtención de una película multicapa descrito en esta solicitud de patente puede comprender la obtención de la capa interior a) por cualquier método conocido de procesado, recubrimiento o laminación de plásticos, papel o cartón, o también mediante métodos de estirado (spinning) incluyendo métodos de procesado a partir de geles tales como, por ejemplo, gel spinning.
- De acuerdo con otra realización preferente de la presente invención, el procedimiento de obtención de una película multicapa tal como se describe en esta solicitud de patente se puede caracterizar porque la técnica utilizada para recubrir la capa interior a) con al menos un recubrimiento b) es la técnica de electroestirado.
- Preferiblemente el recubrimiento por electroestirado se puede realizar a una distancia entre el capilar y el soporte de entre 0,1 y 200 cm, y más preferiblemente entre 5 y 50 cm.
- Otra variable que se puede controlar en el recubrimiento por electroestirado es la velocidad de deposición que puede ser entre 0,001 y 100 ml/h, y más preferiblemente entre 0,01 y 10 ml/h.
- Adicionalmente, el recubrimiento por electroestirado se puede realizar preferiblemente aplicando un voltaje entre 0,1 y 1000 kV, y más preferiblemente entre 5 y 30 kV.
- La variación de los parámetros anteriores permite la obtención, preferentemente mediante la técnica de electroestirado, de un recubrimiento con una morfología determinada. En particular, la utilización de esta técnica de recubrimiento permite modificar la uniformidad y/o diámetro de las nanofibras o nanopartículas electroestiradas obtenidas.
- La presente invención también proporciona una película multicapa que comprende a) una capa interior que comprende una sustancia polar y b) al menos un recubrimiento que comprende una sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua, caracterizada porque dicha película multicapa se obtiene por el procedimiento descrito en esta solicitud de patente.
- Adicionalmente, la presente invención también proporciona una película multicapa caracterizada porque comprende a) una capa interior que comprende una sustancia polar que es celulosa o un derivado de celulosa, y b) al menos un recubrimiento que comprende una sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua que se selecciona dentro del grupo de los plásticos termoplásticos, plásticos termosets y plásticos elastómeros, mas preferentemente poliolefinas, resinas termoestables, poliuretanos, resinas estirénicas, poliésteres, biopoliésteres y mezclas de éstos.
- De acuerdo con una realización preferente, la película multicapa objeto de esta invención se puede caracterizar porque comprende a) una capa interior que comprende una sustancia polar que pueden ser nanocristales o nanoagujas de celulosa bacteriana, y b) al menos un recubrimiento que comprende una sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua que se puede seleccionar del grupo que consiste en ácido poliláctico, un polihidroxialcanoato, una policaprolactona y mezclas de éstos

De acuerdo con otra realización preferente, la película multicapa objeto de esta invención también se puede caracterizar porque la capa interior a), cualquier recubrimiento b) o ambos pueden comprender al menos un aditivo y/o nanoaditivo tal como se define en esta solicitud de patente.

5 De acuerdo con otra realización preferente, la película multicapa tal como se define en esta solicitud de patente, se puede caracterizar porque la capa interior a), cualquier recubrimiento b) o ambos pueden comprender uno o más agentes reforzantes de las propiedades físicas de la multicapa tal como se define en esta solicitud de patente.

10 La película multicapa definida en esta solicitud de patente se podría, por ejemplo, enrollar para formar una bovina o se podría laminar por cualquier método de laminado a una estructura más compleja hecha por el mismo método o por otro más convencional, para formar láminas de interés en aplicaciones de barrera a oxígeno y a humedad y que podrían ser moldeadas o postprocesadas, por ejemplo por termoconformado, para obtener un material final.

Adicionalmente, la presente invención también protege un material caracterizado porque comprende la película multicapa tal como se define en esta solicitud de patente. Preferentemente, dicho material puede comprender una estructura laminada con la película multicapa objeto de esta invención recubierta de papel y/o cartón, y puede ser flexible, semiflexible o rígida.

15 La presente invención también protege el uso de la película multicapa definida en esta solicitud de patente o del material que comprende dicha película multicapa tal como se ha definido anteriormente, para envasar o recubrir un producto sensible a la oxidación y/o humedad. Preferentemente para envasar un producto alimentario, farmacéutico o electrónico; así como para recubrir, contener o dar soporte a un producto electrónico o, cuando la película multicapa comprende sustancias aptas para tales usos, para recubrir un producto alimentario o farmacéutico.

20 Adicionalmente, la presente invención también protege el uso de la película multicapa definida en esta solicitud de patente, o del material que comprende dicha película multicapa tal como se ha definido anteriormente, en ingeniería de tejidos.

25 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la película multicapa definida en esta solicitud de patente, o del material que comprende dicha película multicapa tal como se ha definido anteriormente, para incrementar la barrera a gases y vapores de un biopoliéster.

Las áreas de interés pueden ser envases alimentarios tanto para envases flexibles, semiflexibles como para rígidos, farmacéuticos, en electrónica (e.g. electrónica flexible impresa) o en aplicaciones de ingeniería de tejidos o en recubrimientos de materiales tales como alimentos.

30 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

35 **Fig. 1.** Muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la sección de fractura obtenida tras tratar la capa de nanocristales de celulosa bacteriana con nitrógeno líquido (criofractura).

**Fig. 2.** Fotografías de las capas de nanocristales de celulosa bacteriana (a) y de sus multicapas con fibras de PLA (b) y con fibras de PHBV12 (c). En estas fotografías se aprecia cómo se mantiene la buena transparencia de la capa interior inicial tras recubrirla mediante los procedimientos descritos.

40 **Fig. 3.** Muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la sección de criofractura correspondiente a la capa de nanocristales de celulosa bacteriana recubierta con fibras de PLA.

#### EJEMPLOS

45 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de la invención para la obtención de películas multicapas que presentan excelentes propiedades de barrera gracias a la sustancia polar de la capa interna, mientras que los recubrimientos exteriores le confieren un carácter hidrofóbico a las películas. En concreto, en el ejemplo que se describe a continuación, la capa interior comprende nanocristales de celulosa bacteriana.

#### Ejemplo 1. Obtención de películas multicapas de nanocristales de celulosa bacteriana recubiertas con fibras electroestiradas de ácido poliláctico

50 Una aplicación concreta de la invención consiste en la obtención de películas a partir de nanocristales de celulosa bacteriana y el recubrimiento de las mismas con fibras electroestiradas de ácido poliláctico (PLA).

Los nanocristales empleados para producir la película se extraen a partir de celulosa bacteriana mediante un tratamiento con ácido sulfúrico. La celulosa bacteriana, en una cantidad tal que el ratio celulosa/ácido sea de 7g/l, se sumerge en ácido sulfúrico de concentración 301 ml/l, aplicando una temperatura de 50°C con agitación continua. El tratamiento se aplica hasta obtener una disolución homogénea, siendo el tiempo necesario para obtener los nanocristales de 3 días. A continuación, la disolución obtenida se somete a cuatro ciclos de centrifugación a 12500 rpm, 15°C y 20 minutos, obteniendo finalmente un precipitado con un pH cercano a 2. Dicho precipitado se redispersa en agua y se neutraliza con NaOH hasta alcanzar un pH próximo a 7. La disolución se somete a un nuevo ciclo de centrifugación, obteniendo los nanocristales en forma de precipitado parcialmente hidratado. Las condiciones del tratamiento ácido previamente descritas permiten obtener estructuras de nanocristales con diámetros menores de 100 nm.

En una primera etapa se prepara una suspensión acuosa de los nanocristales de celulosa en agua, que se empleará para obtener las películas. Los nanocristales de celulosa se añaden en 50 ml de agua en una concentración de 0.5% w/v y se dispersan mediante el uso de un homogeneizador Ultra-turrax y posteriormente, mediante la aplicación de ultrasonidos. Adicionalmente, se pueden preparar suspensiones que contienen un 20% en peso respecto a la celulosa de un plastificante como el polietilenglicol (PEG). Estas suspensiones se someten a un proceso de filtración a vacío para eliminar el agua. En dicho proceso la suspensión se filtra a través de un filtro de teflón (PTFE) con tamaño de poro de 0.2 μm y se deja secar durante varias horas a temperatura ambiente. La capa de celulosa obtenida presenta una estructura altamente compacta de nanocristales tal y como se muestra en la Figura 1. La permeabilidad a oxígeno de esta capa es de aproximadamente  $7 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  en condiciones de 0% RH, mientras que para 80% RH la permeabilidad aumenta drásticamente hasta  $6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  o incluso a valores superiores, haciendo la determinación de la permeabilidad muy difícil por sus elevados valores.

Tras obtener la capa de nanocristales de celulosa, ésta se recubre con fibras electroestiradas de PLA. El recubrimiento de la capa de celulosa se realiza mediante la técnica de electroestirado con una configuración en horizontal. Para generar las fibras de PLA, se prepara una disolución del polímero en 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFP) en una concentración de 8% w/v. La disolución se introduce en jeringas de 5ml conectadas a través de tubos de teflón a una aguja de acero inoxidable de diámetro 0,9 mm. La aguja se conecta a un electrodo que a su vez está conectado a una fuente de alimentación de 0-30 kV. Se aplica un voltaje comprendido entre 10-12 kV y la disolución se bombea a través de dicha aguja con un flujo de 0,6 ml/h. El contra-electrodo se conecta a una placa (colector) en la cual se encuentra fijada la capa de nanocristales de celulosa, siendo la distancia entre aguja y placa de unos 6 cm. El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente. De este modo se obtiene una capa de nanocristales de celulosa recubierta con un 40-50% en peso de fibras electroestiradas de PLA.

Tras aplicar el recubrimiento, la película presenta una apariencia opaca y de color blanco. Con el fin de obtener una película multicapa transparente, se aplica una etapa de calentamiento a una temperatura de 160°C para homogeneizar el PLA por reblandecimiento o fusión. Previamente a esta etapa de calentamiento, la película ha sido sometida a una etapa de secado a 60°C durante un día. De este modo se obtiene una película multicapa formada por una capa de nanocristales de celulosa bacteriana recubierta por las dos caras con un recubrimiento de fibras de PLA con un espesor comprendido entre 5 y 8 micrometros, tal y como se muestra en la Figura 3.

El procedimiento previamente descrito para la obtención de películas multicapas permite reducir la permeabilidad al oxígeno de las capas de nanocristales de celulosa a alta humedad en como mínimo un 97% y la permeabilidad al agua en un 66%, tal y como se muestra en la Tabla 1. En el caso de capas de nanocristales de celulosa plastificadas con PEG, la permeabilidad al oxígeno se reduce en como mínimo un 74% a alta humedad, mientras que la permeabilidad al agua se reduce en un 69%.

Además de conferir un carácter hidrofóbico a las capas de celulosa y permitir que sus excelentes propiedades de barrera no se vean afectadas por la presencia de humedad, la película multicapa no deteriora la transparencia de la capa de celulosa, tal y como se observa en la Figura 2B.

Tabla 1: Permeabilidad a oxígeno medida en condiciones de 80% RH y permeabilidad al agua medida en condiciones de 75% RH.

	PO <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> ·m / m <sup>2</sup> ·s·Pa)	PH <sub>2</sub> O (Kg·m/s·m <sup>2</sup> ·Pa)
Capa de nanocristales de celulosa bacteriana	$6,0 \cdot 10^{-18}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$
Capa de nanocristales de celulosa bacteriana + Fibras PLA	$2,0 \cdot 10^{-19}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$
Capa de nanocristales de celulosa bacteriana + 20% PEG	$> 7,0 \cdot 10^{-18}$	$4,8 \cdot 10^{-14}$
Capa de nanocristales de celulosa	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$



bacteriana + 20% PEG + Fibras PLA		
Película de PLA	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$ (*)

(\*) Medida en condiciones de 100% RH.

**Ejemplo 2. Obtención de películas multicapas de nanocristales de celulosa bacteriana recubiertas con fibras electroestiradas de polihidroxibutirato-valerato**

5 Una aplicación concreta de la invención consiste en la obtención de películas a partir de nanocristales de celulosa bacteriana y el recubrimiento de las mismas con fibras electroestiradas de polihidroxibutirato-valerato con un contenido en 12% de valerato (PHBV12).

Los nanocristales empleados para producir la capa interna de la película multicapa se extraen a partir de celulosa bacteriana mediante el tratamiento explicado en el ejemplo anterior.

10 Las capas de nanocristales de celulosa bacteriana se obtienen aplicando el mismo procedimiento de filtración a vacío comentado en el ejemplo anterior.

15 En la siguiente etapa, se aplica un recubrimiento de fibras de PHBV12 sobre la capa de nanocristales de celulosa bacteriana mediante la técnica de electroestirado con una configuración en horizontal. Para generar las fibras de PHBV12, se prepara una disolución del polímero en 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFP) en una concentración de 6% w/v. La disolución se introduce en jeringas de 5ml conectadas a través de tubos de teflón a una aguja de acero inoxidable de diámetro 0,9 mm. La aguja se conecta a un electrodo que a su vez está conectado a una fuente de alimentación de 0-30 kV. Se aplica un voltaje comprendido entre 10-12 kV y la disolución se bombea a través de dicha aguja con un flujo de 0,6 ml/h. El contra-electrodo se conecta a una placa (colector) en la cual se encuentra fijada la capa de nanocristales de celulosa, siendo la distancia entre aguja y placa de unos 6 cm. El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente. De este modo se obtiene una capa de nanocristales de celulosa recubierta con un 40-50% en peso de fibras electroestiradas de PHBV12.

25 Tras aplicar el recubrimiento, la película multicapa presenta una apariencia opaca y de color blanco. Con el fin de obtener una película multicapa transparente, se aplica una etapa de calentamiento a una temperatura de 160°C para homogeneizar el PHBV12. Previamente a esta etapa de calentamiento, la película ha sido sometida a una etapa de secado a 60°C durante un día. De este modo se obtiene una película multicapa formada por una capa de nanocristales de celulosa bacteriana recubierta por las dos caras con un recubrimiento de fibras de PHBV12 con un espesor comprendido entre 3 y 6 micrometros.

Las películas multicapa obtenidas mediante el procedimiento previamente descrito permiten una elevada reducción de la permeabilidad a oxígeno a alta humedad tal y como se deduce de la Tabla 2.

30 En este caso, tal y como se observa en la Figura 2C, la película también mantiene la transparencia de la capa interna de partida.

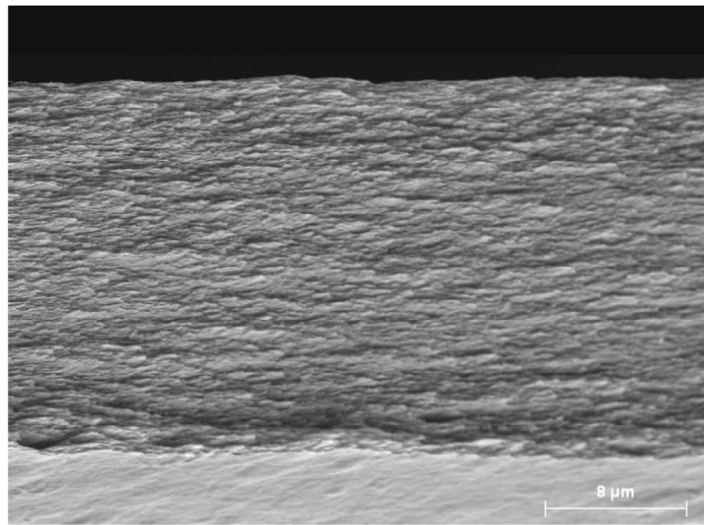
Tabla 2: Permeabilidad a oxígeno medida en condiciones de 80% RH.

	$P O_2$ ( $m^3 \cdot m / m^2 \cdot s \cdot Pa$ )
Capa de nanocristales de celulosa bacteriana	$6,0 \cdot 10^{-18}$
Capa de nanocristales de celulosa bacteriana + Fibras PHBV12	$3,1 \cdot 10^{-19}$
Película de PHBV12	$2,5 \cdot 10^{-18}$

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de obtención de una película multicapa que comprende a) una capa interior que comprende una sustancia polar y b) al menos un recubrimiento que comprende una sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua, caracterizado porque dicho procedimiento comprende recubrir la capa interior a) con al menos un recubrimiento b), utilizando una técnica de spinning.
2. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia polar comprendida en la capa interior a) es una sustancia adecuada para actuar como barrera a gases y/o vapores, y es sensible a la humedad.
- 10 3. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según la reivindicación 2, caracterizado porque la sustancia polar comprendida en la capa interior a) es una celulosa o un derivado de celulosa.
4. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según la reivindicación 3, caracterizado porque la capa interior a) comprende nanocristales o nanoagujas de celulosa bacteriana.
- 15 5. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la capa interna a), cualquier recubrimiento b) o ambos comprenden uno o más aditivos y/o nanoaditivos.
6. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la capa interna a), cualquier recubrimiento b) o ambos comprenden uno o más agentes reforzantes de las propiedades físicas de la película multicapa.
- 20 7. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar de barrera al agua comprendida en cualquier recubrimiento b) se selecciona del grupo que consiste en poliolefinas, resinas termoestables, poliuretanos, resinas estirenicas, poliésteres, biopoliésteres y mezclas de éstos.
- 25 8. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según la reivindicación 7, caracterizado porque la sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua comprendida en cualquier recubrimiento b) se selecciona del grupo que consiste en ácido poliláctico, un polihidroxialcanoato, una policaprolactona y mezclas de éstos.
9. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque adicionalmente comprende calentar la película multicapa obtenida tras aplicar al menos un recubrimiento b).
- 30 10. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según la reivindicación 9, caracterizado porque comprende calentar la película multicapa obtenida tras aplicar al menos un recubrimiento b) a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea o de curado de la sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua comprendida en el recubrimiento b).
- 35 11. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende la obtención de la capa interior a) mediante cualquier método conocido de procesado, recubrimiento o laminación de plástico, papel o cartón, o mediante un método de estirado.
12. Un procedimiento de obtención de una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la técnica utilizada para recubrir la capa interior a) con al menos un recubrimiento b) es la técnica de electroestirado.
- 40 13. Una película multicapa que comprende a) una capa interior que comprende una sustancia polar y b) al menos un recubrimiento que comprende una sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua, caracterizada porque dicha película multicapa se obtiene por el procedimiento tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 45 14. Una película multicapa caracterizada porque comprende a) una capa interior que comprende una sustancia polar que es celulosa o un derivado de celulosa, y b) al menos un recubrimiento que comprende una sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua seleccionada dentro del grupo que consiste en poliolefinas, resinas termoestables, poliuretanos, resinas estirenicas, poliésteres, biopoliésteres y mezclas de éstos.
15. Una película multicapa según la reivindicación 14, caracterizada porque la sustancia hidrofóbica y/o adecuada para actuar como barrera al agua se selecciona dentro del grupo que consiste en ácido poliláctico, un polihidroxialcanoato, una policaprolactona y mezclas de éstos.
- 50 16. Una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado porque la capa interna a), cualquier recubrimiento b) o ambos comprenden uno o más aditivos y/o nanoaditivos.

17. Una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado porque la capa interna a), cualquier recubrimiento b) o ambos comprenden uno o más agentes reforzantes de las propiedades físicas de la película multicapa.
- 5 18. Un material caracterizado porque comprende la película multicapa tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17.
19. Uso de la película multicapa tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, o de un material tal como se define en la reivindicación 18, para envasar o recubrir un producto sensible a la oxidación y/o humedad.
20. Uso de la película multicapa tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, o de un material tal como se define en la reivindicación 18, en ingeniería de tejidos.
- 10 21. Uso de la película multicapa tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, o de un material tal como se define en la reivindicación 18, para incrementar la barrera a gases y vapores de un biopoliéster.



**Fig. 1**

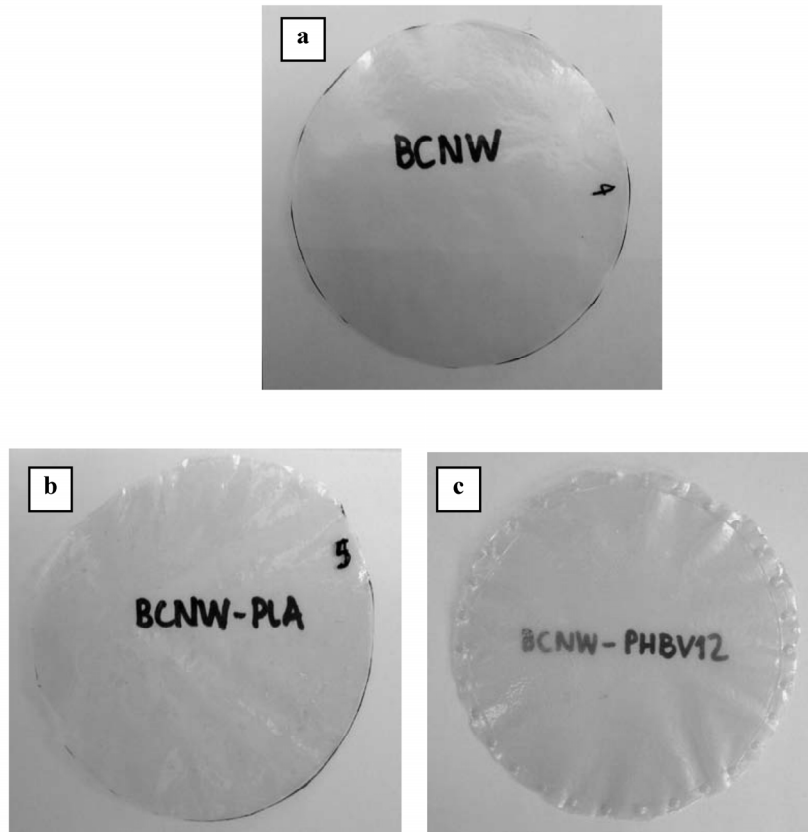
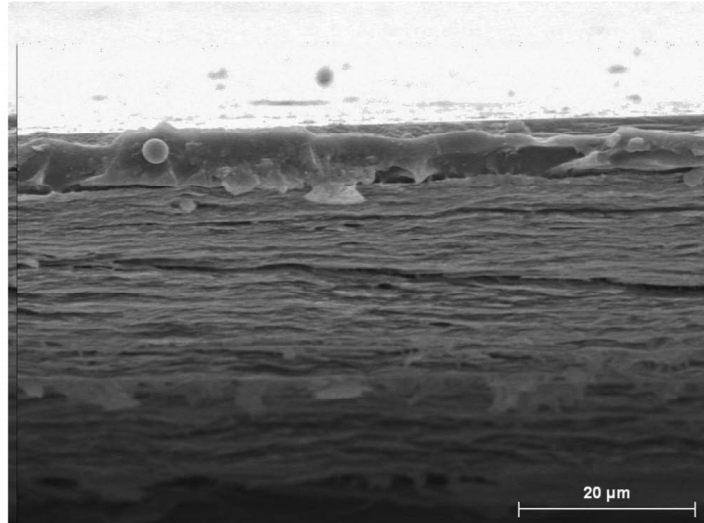


Fig. 2



**Fig. 3**